

© WPI / DERWENT

AN - 2002-304051 [34]
TI - Process for producing ketone comprises oxidizing olefins with **hydrogen peroxide** and an **iron** compound in an aqueous medium in the presence of a metal complex having a hydrophobic space
PA - (KAGA-N) KAGAKU GIJUTSU SHINKO JIGYODAN
- (NISC-N) JAPAN SCI & TECHNOLOGY CORP
PR - JP20000243982 20000811
AB - WO200214254 NOVELTY - A process for producing ketone comprises oxidizing olefins with **hydrogen peroxide** and an **iron** compound in an aqueous medium in the presence of a metal complex having a hydrophobic space.
- USE - None given.
- ADVANTAGE - The process is simple and efficient. In this process harmful substances such as ozone are not utilized, and the process can be conducted in an aqueous medium.
- (Dwg.0/0)
JC - B01J31/22 ;C07B61/00 ;C07C45/28 ;C07C49/76 ;C07C49/78 ;C07C49/788 ;C07C49/84 ;C07C201/12 ;C07C205/45
AP - WO2001JP01847 20010309;JP20000243982 20000811
PN - WO0214254 A1 20020221 DW200234 C07C45/28 Jpn 020pp
- JP2002053516 A 20020219 DW200234 C07C45/28 006pp
IW - PROCESS PRODUCE KETONE COMPRISE OXIDATION **HYDROGEN PEROXIDE**
IRON COMPOUND AQUEOUS MEDIUM PRESENCE METAL COMPLEX
HYDROPHOBIC SPACE
MC - E10-F02 E11-E N02-F N06-C07 N07-C
DC - E17
IN - FUJITA M; ITO H; KUSUKAWA T
OPD - 2000-08-11
ORD - 2002-02-19

THIS PAGE BLANK (USPTO)

XP-002289406

AN - 2002-304051 [34]

AP - WO2001JP01847 20010309; JP20000243982 20000811

CPY - KAGA-N

- NISC-N

DC - E17

DR - 0673-S 0673-U 0675-P 0675-U 1732-S 1732-U 1918-S 1918-U

FS - CPI

IC - B01J31/22 ; C07B61/00 ; C07C45/28 ; C07C49/76 ; C07C49/78 ; C07C49/788
; C07C49/84 ; C07C201/12 ; C07C205/45

IN - FUJITA M; ITO H; KUSUKAWA T

MC - E10-F02 E11-E N02-F N06-C07 N07-C

M3 - [01] G010 G100 J5 J581 M210 M211 M262 M281 M320 M414 M510 M520 M531
M540 M720 M904 M905 M910 N114 N213 N343 N411 N441 N513; R00675-K
R00675-P; 0675-P 0675-U

- [02] G013 G100 H5 H541 H8 J5 J581 M210 M211 M262 M272 M281 M320 M414
M510 M520 M531 M540 M720 M904 M905 N114 N213 N343 N411 N441 N513;
R19741-K R19741-P

- [03] G021 G221 J5 J581 M210 M211 M262 M281 M320 M414 M510 M520 M531
M540 M720 M904 M905 N114 N213 N343 N411 N441 N513; R08267-K R08267-P

- [04] G001 G002 G010 G011 G012 G013 G020 G021 G022 G029 G040 G100 G221
J5 J581 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224
M225 M226 M231 M232 M233 M262 M281 M282 M320 M414 M416 M510 M520 M531
M540 M620 M720 M904 M905 N114 N213 N343 N411 N441 N513; 0061-65802-K
0061-65802-P

- [05] G010 G100 H7 H721 M210 M213 M232 M240 M281 M320 M414 M510 M520
M531 M540 M610 M730 M904 M905 M910; R00673-K R00673-S; 0673-S 0673-U

- [06] G013 G100 H5 H541 H7 H721 H8 M210 M211 M213 M232 M240 M272 M281
M320 M414 M510 M520 M531 M540 M730 M904 M905; RA1AQ7-K RA1AQ7-S

- [07] G021 G221 H7 H721 M210 M213 M232 M240 M281 M320 M414 M510 M520
M531 M540 M610 M730 M904 M905; RA6XJH-K RA6XJH-S

- [08] A678 A940 A960 C101 C108 C307 C520 C710 C801 C802 C804 C807 F012
F013 F014 F016 F019 F431 F499 F580 H101 H182 M116 M119 M280 M312 M321
M332 M342 M383 M391 M411 M510 M520 M523 M530 M540 M620 M630 M730 M904
M905 Q421; 00212; RA6XJB-K RA6XJB-C

- [09] A546 A940 A960 C101 C108 C307 C520 C710 C801 C802 C804 C807 F012
F013 F014 F016 F019 F431 F499 F580 H101 H182 M116 M119 M280 M312 M321
M332 M342 M383 M391 M411 M510 M520 M523 M530 M540 M620 M630 M730 M904
M905 Q421; 00212; RA6XJE-K RA6XJE-C

- [10] A400 A500 A546 A600 A678 A940 A960 C108 C307 C510 C710 C720 C801
C802 C803 C804 C807 F012 F013 F014 F016 F019 F431 F499 F580 H101 H182
M116 M119 M280 M312 M320 M321 M332 M342 M383 M391 M411 M510 M520 M523
M530 M540 M620 M630 M640 M730 M904 M905 Q421; 00212; 0061-65801-K
0061-65801-C

- [11] C101 C408 C550 C730 C800 C801 C802 C804 C805 C807 M411 M781 M904
M905 M910; R01732-K R01732-V R01732-U; 1732-S 1732-U

- [12] A426 A940 C108 C307 C510 C730 C801 C802 C803 C804 C807 M411 M781
M904 M905 M910; R01918-K R01918-V R01918-U; 1918-S 1918-U

PA - (KAGA-N) KAGAKU GIJUTSU SHINKO JIGYODAN

- (NISC-N) JAPAN SCI & TECHNOLOGY CORP

PN - WO0214254 A1 20020221 DW200234 C07C45/28 Jpn 020pp

- JP2002053516 A 20020219 DW200234 C07C45/28 006pp

PR - JP20000243982 20000811

XA - C2002-088402

XIC - B01J-031/22 ; C07B-061/00 ; C07C-045/28 ; C07C-049/76 ; C07C-049/78 ;
C07C-049/788 ; C07C-049/84 ; C07C-201/12 ; C07C-205/45

AB - WO200214254 NOVELTY - A process for producing ketone comprises oxidizing olefins with hydrogen peroxide and an iron compound in an aqueous medium in the presence of a metal complex having a hydrophobic space.

- USE - None given.

- ADVANTAGE - The process is simple and efficient. In this process harmful substances such as ozone are not utilized, and the process can be conducted in an aqueous medium.

- (Dwg.0/0)

CN - R00675-K R00675-P R19741-K R19741-P R08267-K R08267-P 0061-65802-K
0061-65802-P R00673-K R00673-S RA1AQ7-K RA1AQ7-S RA6XJH-K RA6XJH-S
RA6XJB-K RA6XJB-C RA6XJE-K RA6XJE-C 0061-65801-K 0061-65801-C R01732-K
R01732-V R01732-U R01918-K R01918-V R01918-U

DN - CA US

DRL - 0675-P 0675-U 0673-S 0673-U 1732-S 1732-U 1918-S 1918-U

IW - PROCESS PRODUCE KETONE COMPRISE OXIDATION HYDROGEN PEROXIDE IRON
COMPOUND AQUEOUS MEDIUM PRESENCE METAL COMPLEX HYDROPHOBIC SPACE

IKW - PROCESS PRODUCE KETONE COMPRISE OXIDATION HYDROGEN PEROXIDE IRON
COMPOUND AQUEOUS MEDIUM PRESENCE METAL COMPLEX HYDROPHOBIC SPACE

INW - FUJITA M; ITO H; KUSUKAWA T

NC - 003

OPD - 2000-08-11

ORD - 2002-02-19

PAW - (KAGA-N) KAGAKU GIJUTSU SHINKO JIGYODAN

- (NISC-N) JAPAN SCI & TECHNOLOGY CORP

RRL - 00212

TI - Process for producing ketone comprises oxidizing olefins with hydrogen peroxide and an iron compound in an aqueous medium in the presence of a metal complex having a hydrophobic space

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 2 月 21 日 (21.02.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/14254 A1

(51) 国際特許分類: C07C 45/28, 49/78, 49/84, 49/76,
49/788, 201/12, 205/45, B01J 31/22

(21) 国際出願番号: PCT/JP01/01847

(22) 国際出願日: 2001 年 3 月 9 日 (09.03.2001)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2000-243982 2000 年 8 月 11 日 (11.08.2000) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 科学技術
振興事業団 (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY
CORPORATION) [JP/JP]; 〒332-0012 埼玉県川口市本
町四丁目 1 番 8 号 Saitama (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 藤田 誠
(FUJITA, Makoto) [JP/JP]; 〒266-0011 千葉県千葉
市緑区鎌取町 2856-1-6-804 Chiba (JP). 楠川 隆博
(KUSUKAWA, Takahiro) [JP/JP]; 〒464-0826 愛知県
名古屋市千種区川崎町 2-12 サンマンション本山
201 Aichi (JP). 伊藤 博一 (ITO, Hirokazu) [JP/JP]; 〒
444-2132 愛知県岡崎市井ノ口新町 9-9 アーバンスク
エア II 201 Aichi (JP).

(74) 代理人: 弁理士 佐伯憲生 (SAEKI, Norio); 〒103-0027
東京都中央区日本橋三丁目 15 番 2 号 高愛ビル 9 階 Tokyo
(JP).

(81) 指定国 (国内): CA, US.

規則 4.17 に規定する申立て:

— すべての指定国のための不利にならない開示又は新
規性喪失の例外に関する申立て (規則 4.17(v))

[続葉有]

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING KETONE BY OXIDATIVE DECOMPOSITION OF OLEFIN

(54) 発明の名称: オレフィンの酸化分解によるケトンの製造法

(57) Abstract: A process in which an olefin is oxidatively decomposed to produce the corresponding carbonyl compound. It is a simple efficient process in which a harmful substance such as ozone is not used and the reaction can be conducted in an aqueous medium. The process is characterized by oxidizing an olefin compound with hydrogen peroxide and an iron compound in an aqueous medium in the presence of a metal complex having a hydrophobic space, e.g., an M_2L_4 -form, three-dimensional, cage- or bowl-shaped transition metal complex, such as a metal complex having 2,4,6-tris(4-pyridyl)-1,3,5-triazine, 2,4,6-tris(3-pyridyl)-1,3,5-triazine, or the like as a ligand, to thereby produce the corresponding carbonyl compound.

(57) 要約:

本発明は、オレフィンを酸化的に分解して対応するカルボニル化合物を製造する方法であって、オゾンのような有害物質を使用せず、且つ水媒体中での反応が可能な、簡便且つ効率的な該製造方法を提供することを目的とする。

本発明は、疎水的空間を有する金属錯体、例えば M_2L_4 型三次元かご状又はボウル状遷移金属錯体、より具体的には 2, 4, 6-トリス(4-ピリジル)-1, 3, 5-トリアジンや 2, 4, 6-トリス(3-ピリジル)-1, 3, 5-トリアジン等を配位子とする金属錯体の存在下、水媒体中でオレフィン化合物を過酸化水素及び鉄化合物で酸化することを特徴とする、対応するカルボニル化合物の製造法に関する。



添付公開書類:

— 国際調査報告書

— 不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する
申立て

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

オレフィンの酸化的分解によるケトンの製造法

技術分野

本発明は、オレフィンの酸化的分解反応を利用した、カルボニル化合物の新規な製造方法に関する。

背景技術

オレフィンを酸化的に分解して対応するカルボニル化合物を製造する方法としては、これまでに、有機溶媒中オゾンを用いて炭素－炭素二重結合を分解してオゾンドを生成させ、次いでこれを還元してケトンにする方法が唯一実際的な方法として知られているのみである。

しかしながら、上記従来法は、有害物質のオゾンを使用することが必須であり、且つ有機溶媒中で反応させなければならないと云う点に問題があり、工業的な方法として実用化されるまでには到っていない。

発明の開示

本発明は、オレフィンを酸化的に分解して対応するカルボニル化合物を製造する方法であって、オゾンのような有害物質を使用せず、且つ水媒体中での反応が可能な、簡便且つ効率的な該製造方法を提供することを目的とする。

本発明は、疎水的空間を有する金属錯体の存在下、水媒体中でオレフィン化合物を過酸化水素及び鉄化合物で酸化することを特徴とする、対応するカルボニル化合物の製造法に関する。

発明を実施するための最良の形態

本発明で用いられる疎水的空間を有する金属錯体としては、例えば、配位子が実質的に平面構造であって、遷移金属と配位結合を形成することができる電子対を分子中に 3 個以上有する化合物が挙げられる。

また、遷移金属としては、例えば白金、パラジウム等が挙げられる。

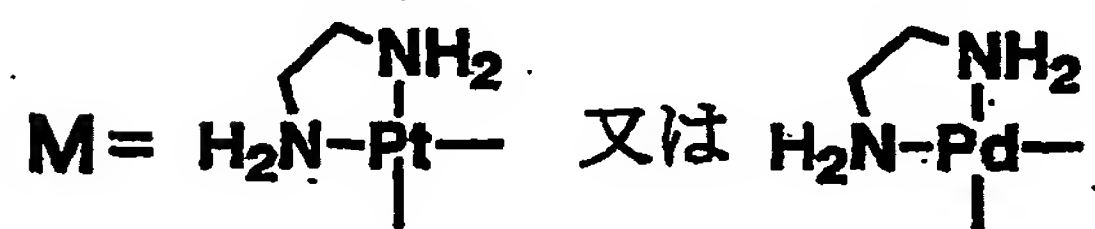
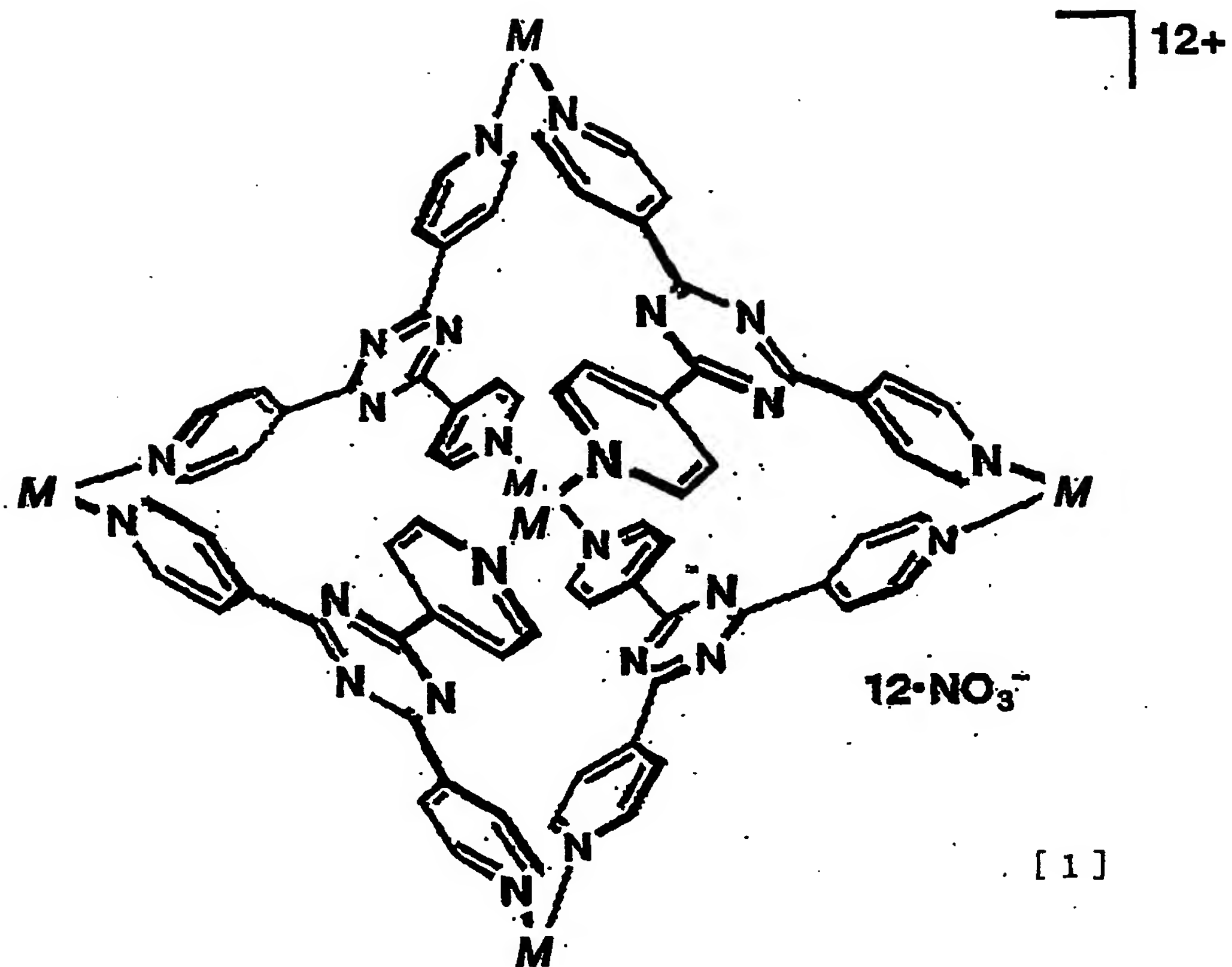
遷移金属と配位結合を形成することができる配位子の電子対としては、例えばピリジン環の窒素原子の電子対が挙げられる。

配位子としては、分子中に遷移金属と配位結合を形成することができる電子対を3乃至6個有する化合物が好ましく、具体的には2, 4, 6-トリス(4-ピリジル)-1, 3, 5-トリアジンや2, 4, 6-トリス(3-ピリジル)-1, 3, 5-トリアジン等が、より好ましい配位子の例として挙げられる。

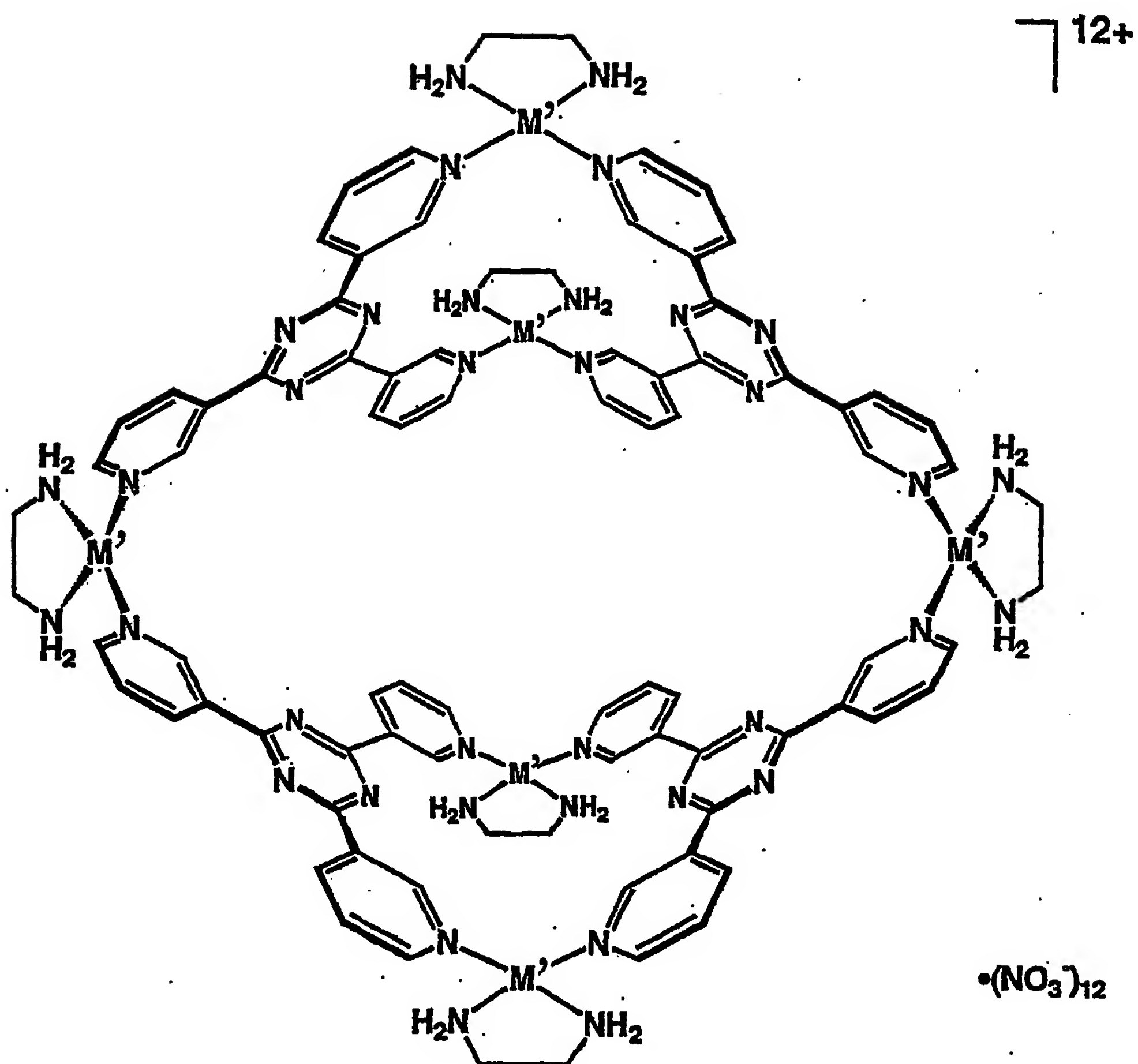
本発明で用いられる疎水的空間を有する金属錯体としては、例えばM₃L₄型三次元かご状又はボウル状遷移金属錯体が挙げられる。

本発明で用いられるM₃L₄型三次元かご状遷移金属錯体としては、例えば特開2000-86683号公報に記載の三次元かご状遷移金属錯体が挙げられる。

本発明で用いられる疎水的空間を有する金属錯体の好ましい具体例としては、例えば下式〔1〕



で示される化合物や、下式 [2]



$M' = Pd$ または Pt

で示される化合物が挙げられる。

本発明に係る金属錯体の使用量は、通常オレフィン化合物 1 モルに対し 1 ～ 30 モル% 程度、好ましくは 3 ～ 20 モル%、より好ましくは 5 ～ 10 モル% 程度である。

本発明で用いられるオレフィン化合物としては、芳香族基を有するオレフィン

化合物が好ましい。

また、本発明で用いられるオレフィン化合物としては、分子の末端に炭素－炭素二重結合を有するオレフィン化合物が好ましい。

本発明で用いられる過酸化水素としては、例えば、通常用いられる濃度約 30 % 前後の過酸化水素水溶液が挙げられるが、濃度等は特にこれに限定されるものではなく、反応系中において酸化力を発揮し、目的とする酸化反応をスムーズに進行させ得る濃度等であればどのようなものでも良い。

過酸化水素の使用量は、通常オレフィン化合物に対し 0.5 ～ 50 当量、好ましくは 1 ～ 10 当量、より好ましくは 1 ～ 2 当量である。

本発明で用いられる鉄化合物としては、一般的にはそのままで酸化力のある 3 価の鉄化合物が好ましいが、この場合は 2 価の鉄化合物であっても系中で酸化されて 3 価になるので、2 価の鉄化合物も 3 価の鉄化合物と同様に使用可能である。

本発明で用いられる鉄化合物の具体例としては、例えば塩化第二（又は第一）鉄、硫酸第二（又は第一）鉄、硝酸第二（又は第一）鉄、リン酸第二（又は第一）鉄等の鉄塩が挙げられる。

鉄化合物の使用量は、通常オレフィン化合物に対し 1 ～ 50 モル％程度、好ましくは 3 ～ 20 モル％程度、より好ましくは 5 ～ 10 モル％程度である。

本発明の製造法は、通常、水溶媒中で反応が行われる。

本発明の製造法に於ける反応温度は、通常 0 ～ 100 ℃ 位、好ましくは 20 ～ 50 ℃ 位である。反応時間は反応温度やオレフィン化合物の種類、或いは過酸化水素の反応系中に於ける濃度、金属錯体及び 3 価の鉄塩の使用量等の反応条件により自ずから異なり一概には言えないが、通常 2 ～ 48 時間位である。

実施例

以下、実施例により本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

なお、実施例において使用した錯体 1 a は、上記式 [1] で示される錯体において、遷移金属がパラジウムであるもの、また、錯体 1 b は、上記式 [1] で示される錯体において、遷移金属が白金であるものをそれぞれ表す。

実施例 1 錯体 1 a を用いたアセトフェノンの合成

5 mL の試験管に、錯体 1 a (15.0 mg, 0.005 mmol) 及び硝酸鉄・9水和物 (2.0 mg, 0.005 mmol) を入れて水 (1 mL) で加熱溶解させた。これを水道水で冷やした後、マイクロシリンジで α -メチルスチレン 0.0065 mL (0.05 mmol) と 34% 過酸化水素水 0.005 mL (0.05 mmol) を順次加えて密閉した後、50℃で24時間攪拌した。攪拌反応後、重クロロホルムで抽出し、その¹H NMRからアセトフェノンの生成量を定量した (収率 66%)。

実施例 2 錯体 1 b を用いたアセトフェノンの合成

5 mL の試験管に、錯体 1 b (17.6 mg, 0.005 mmol) 及び硝酸鉄・9水和物 (2.0 mg, 0.005 mmol) を入れて水 (1 mL) で加熱溶解させた。これを水道水で冷やした後、マイクロシリンジで α -メチルスチレン 0.0065 mL (0.05 mmol) と 34% 過酸化水素水 0.005 mL (0.05 mmol) を順次加えて密閉した後、50℃で24時間攪拌した。攪拌反応後、重クロロホルムで抽出し、その¹H NMRからアセトフェノンの生成量を定量した (収率 15%)。

比較例 1 硝酸鉄・9水和物を除いた系でのアセトフェノンの合成

5 mL の試験管に、錯体 1 a (15.0 mg, 0.005 mmol) を入れて水 (1 mL) で加熱溶解させた。これを水道水で冷やした後、マイクロシリンジで α -メチルスチレン 0.0065 mL (0.05 mmol) と 34% 過酸化水素水 0.005 mL (0.05 mmol) を順次加えて密閉した後、50℃で24時間攪拌した。攪拌反応後、重クロロホルムで抽出し、その¹H NMRからアセトフェノンの生成量を定量した (収率 1%)。

比較例 2 錯体 1 a を除いた系でのアセトフェノンの合成

5 mL の試験管に、硝酸鉄・9水和物 (2.0 mg, 0.005 mmol) を

入れて水（1 mL）に溶解させた。これに、マイクロシリンジで α -メチルスチレン 0.0065 mL（0.05 mmol）と34%過酸化水素水 0.005 mL（0.05 mmol）を順次加えて密閉した後、50℃で24時間攪拌した。攪拌反応後、重クロロホルムで抽出し、その¹H NMRからアセトフェノンの生成量を定量した（収率4%）。

比較例3 過酸化水素を除いた系でのアセトフェノンの合成

5 mLの試験管に、錯体1a（15.0 mg, 0.005 mmol）及び硝酸鉄・9水和物（2.0 mg, 0.005 mmol）を入れて水（1 mL）で加熱溶解させた。これを水道水で冷やした後、マイクロシリンジで α -メチルスチレン 0.0065 mL（0.05 mmol）と34%過酸化水素水 0.005 mL（0.05 mmol）を順次加えて密閉した後、50℃で24時間攪拌した。攪拌反応後、重クロロホルムで抽出し、その¹H NMRからアセトフェノンの生成量を定量した（収率1%）。

実施例3 錯体1aを用いた4-メトキシアセトフェノンの合成

5 mLの試験管に錯体1a（15.0 mg, 0.005 mmol）及び硝酸鉄・9水和物（2.0 mg, 0.005 mmol）を入れ、水（1 mL）に加熱溶解させて水溶液を調製した。別の試験管に予め4-メトキシ- α -メチルスチレン 7.4 mg（0.05 mmol）を入れておき、これに上で調製した水溶液と34%過酸化水素水 0.005 mL（0.05 mmol）を順次加えて密閉した後、50℃で24時間攪拌した。攪拌反応後、重クロロホルムで抽出し、その¹H NMRから4-メトキシアセトフェノンの生成量を定量した（収率61%）。

実施例4 錯体1aを用いた4-メチルアセトフェノンの合成

5 mLの試験管に、錯体1a（15.0 mg, 0.005 mmol）及び硝酸鉄・9水和物（2.0 mg, 0.005 mmol）を入れて水（1 mL）で加熱溶解させた。これを水道水で冷やした後、マイクロシリンジで4-メチル- α -メチルスチレン 0.0066 mL（0.05 mmol）と34%過酸化水素水

0.005 mL (0.05 mmol) を順次加えて密閉した後、50℃で24時間攪拌した。攪拌反応後、重クロロホルムで抽出し、その¹H NMRから4-メチルアセトフェノンの生成量を定量した（収率53%）。

実施例5 錯体1aを用いた4-ニトロアセトフェノンの合成

5 mLの試験管に、錯体1a（15.0 mg, 0.005 mmol）及び硝酸鉄・9水和物（2.0 mg, 0.005 mmol）を入れ、水（1 mL）に加熱溶解させて水溶液を調製した。別の試験管に予め4-ニトロ- α -メチルスチレン 8.2 mg（0.05 mmol）を入れておき、これに上で調製した水溶液と34%過酸化水素水 0.005 mL（0.05 mmol）を順次加えて密閉した後、50℃で24時間攪拌した。攪拌反応後、重クロロホルムで抽出し、その¹H NMRから4-ニトロアセトフェノンの生成量を定量した（収率7.5%）。

実施例6 錯体1aを用いたメチル-2-ナフチルケトンの合成

5 mLの試験管に、錯体1a（15.0 mg, 0.005 mmol）及び硝酸鉄・9水和物（2.0 mg, 0.005 mmol）を入れ、水（1 mL）に加熱溶解させて水溶液を調製した。別の試験管に予めイソプロペニルナフタレン 8.2 mg（0.05 mmol）を入れておき、これに上で調製した水溶液と34%過酸化水素水 0.005 mL（0.05 mmol）を順次加えて密閉した後、50℃で24時間攪拌した。攪拌反応後、重クロロホルムで抽出し、その¹H NMRからメチル-2-ナフチルケトンの生成量を定量した（収率40%）。

実施例7 錯体1aを用いたメチル-2-ナフチルケトンの合成（スケールアップ合成）

100 mLの茄子型フラスコにイソプロペニルナフタレン 168.1 mg（1.0 mmol）を入れ、これに別に調製した錯体1a（299.3 mg, 0.1 mmol）及び硝酸鉄・9水和物（40.4 mg, 0.1 mmol）の水溶液（30 mL）を加えて10分間攪拌した。これにマイクロシリンジで34%過酸化水素水 0.11 mL（1.0 mmol）を加えて密閉した後、50℃で24時間攪

拌した。攪拌反応後、ヘキサン 50 mL × 3、クロロホルム 50 mL × 2 で抽出し、その抽出液を無水硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥後、これを濃縮し、GPC で分離してメチルー 2 - ナフチルケトン (78.9 mg, 収率 47%) を得た。同時に、原料 (52.2 mg) を回収した。

産業上の利用可能性

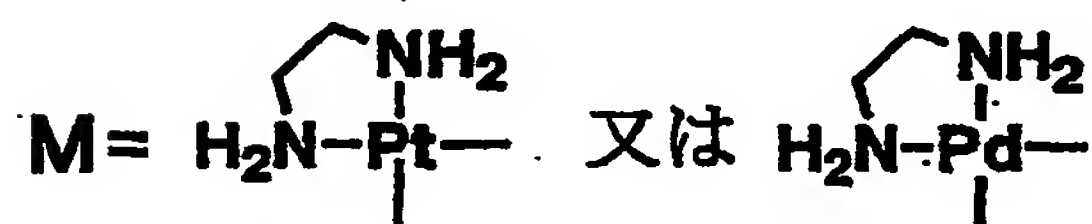
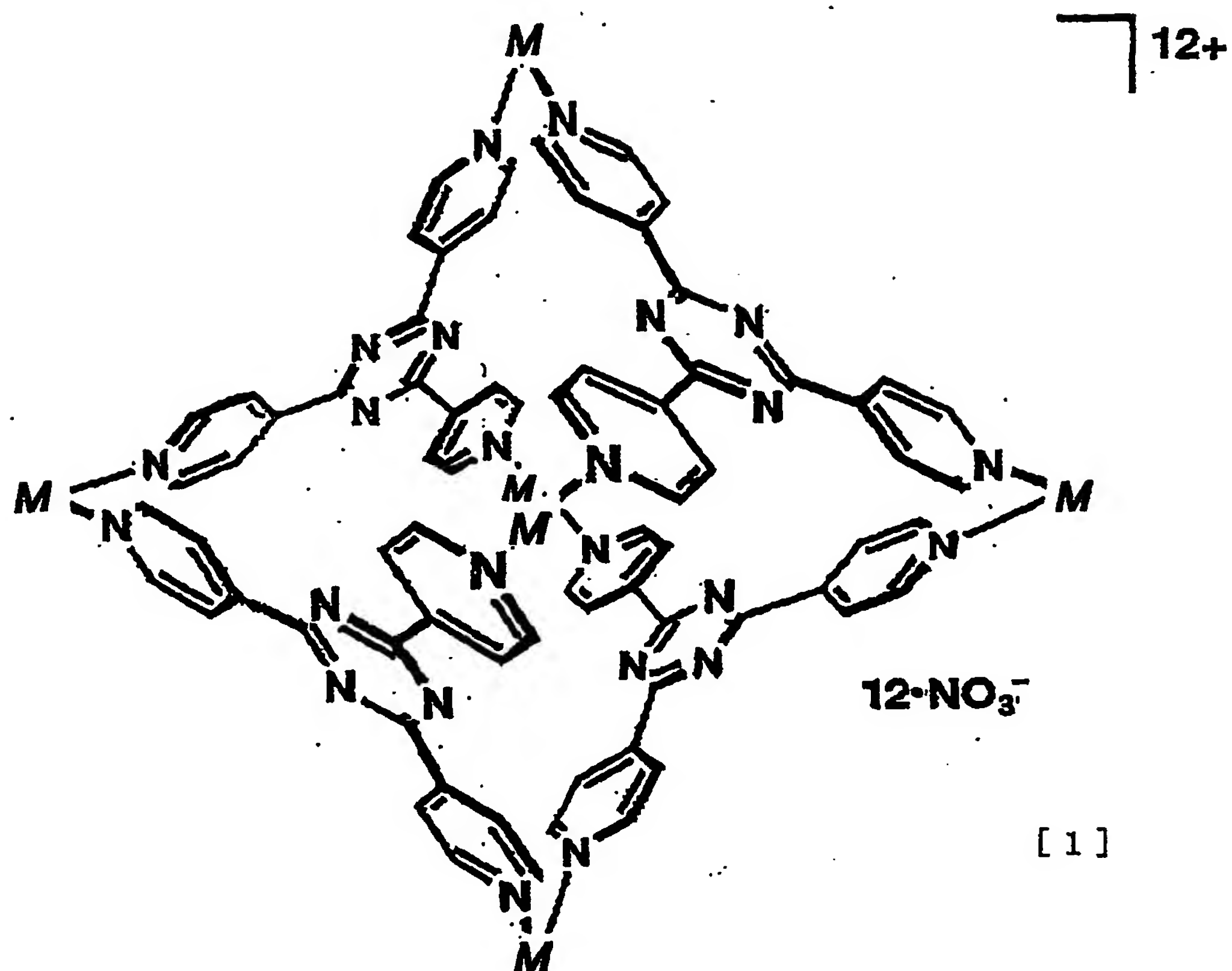
オレフィンの酸化的分解（開裂）反応は基本的な合成反応であるが、これまではオゾンを使用しなければならないと云うことと、有機溶媒中での反応と云うことがネックとなっていて、一般に広く行われるまでには到っていなかった。

本発明の方法によれば、オゾンのような有害物質を使用せず、且つ水媒体中での反応が進行するため、工業的な規模での実施も可能であり、今後の進展が大いに期待できる。

請 求 の 範 囲

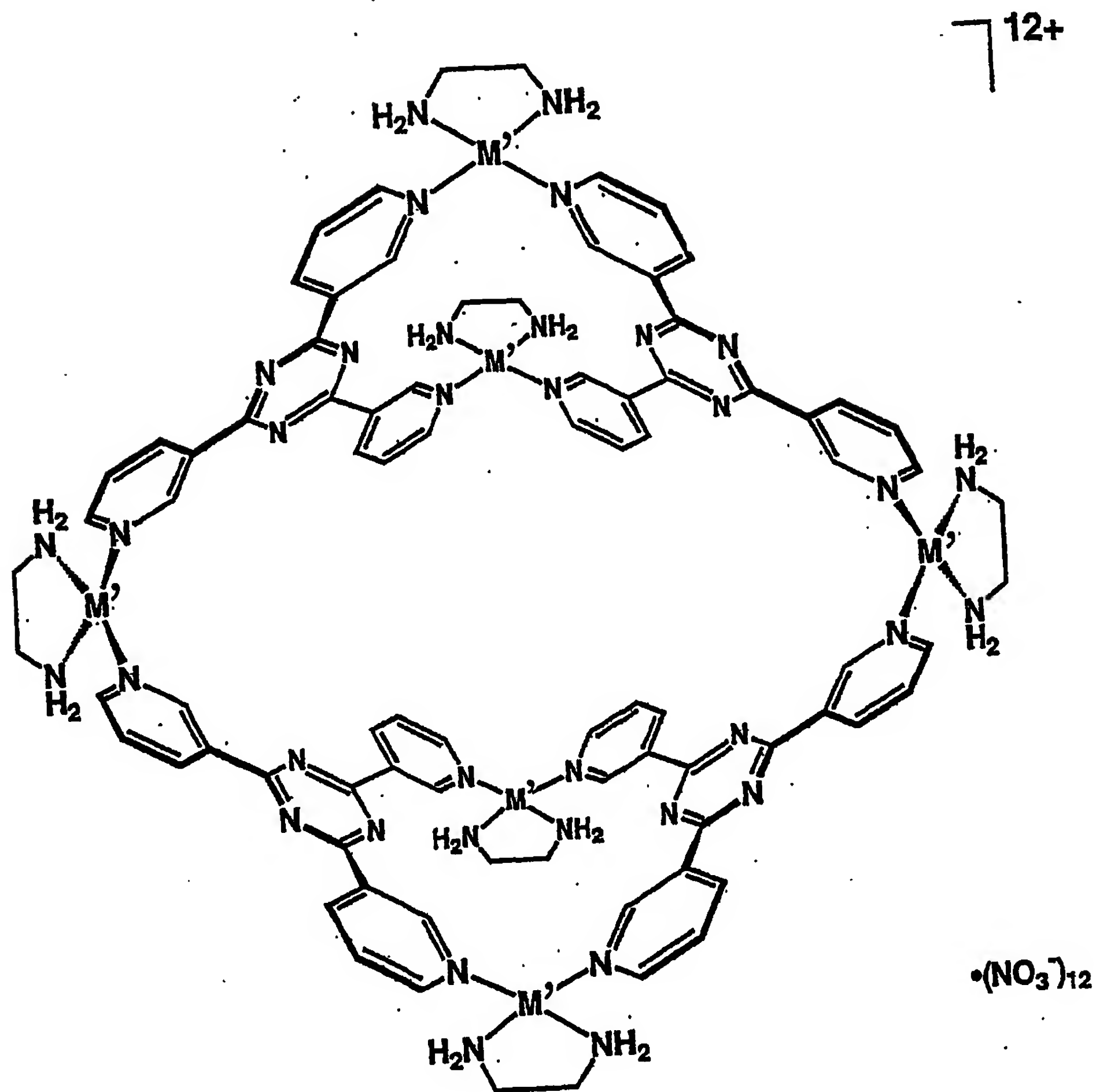
1. 疎水的空間を有する金属錯体の存在下、水媒体中でオレフィン化合物を過酸化水素及び鉄化合物で酸化することを特徴とする、対応するカルボニル化合物の製造法。
2. オレフィン化合物が芳香族基を有するオレフィン化合物である請求の範囲第1項に記載の製造法。
3. オレフィン化合物が、分子の末端に炭素-炭素二重結合を有するオレフィン化合物である請求の範囲第1項又は第2項に記載の製造法。
4. 疎水的空間を有する金属錯体が、配位子が実質的に平面構造であって、遷移金属と配位結合を形成することができる電子対を分子中に3個以上有する化合物である、請求の範囲第1項～第3項の何れかに記載の製造法。
5. 遷移金属が白金又はパラジウムである請求の範囲第4項に記載の製造法。
6. 遷移金属と配位結合を形成することができる配位子の電子対が、ピリジン環の窒素原子の電子対である請求の範囲第4項又は第5項に記載の製造法。
7. 配位子が、分子中に遷移金属と配位結合を形成することができる電子対を3乃至6個有する化合物である請求の範囲第4項～第6項の何れかに記載の製造法。
8. 配位子が、2, 4, 6-トリス(4-ピリジル)-1, 3, 5-トリアジンである請求の範囲第7項に記載の製造法。
9. 配位子が、2, 4, 6-トリス(3-ピリジル)-1, 3, 5-トリアジンである請求の範囲第7項に記載の製造法。
10. 疎水的空間を有する金属錯体が、M₃L₄型三次元かご状又はボウル状遷移金属錯体である請求の範囲第1項～第7項の何れかに記載の製造法。

11. 疎水的空間を有する金属錯体が下式〔1〕



で示される化合物である請求の範囲第4項に記載の製造法。

12. 疎水的空間を有する金属錯体が下式〔2〕



$M' = Pd$ または Pt

で示される化合物である請求の範囲第4項に記載の製造法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/01847

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C07C45/28, C07C49/78, C07C49/84, C07C49/76, C07C49/788,
C07C201/12, C07C205/45, B01J31/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C07C45/28, C07C49/78, C07C49/84, C07C49/76, C07C49/788,
C07C201/12, C07C205/45, B01J31/22

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS (STN)
CASREACT (STN)
REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category [*]	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	Hirokazu ITO, et al., "M6L4 3 Jigen Kogogata Sakutainai ni okeru Hannou (2)", Nippon Kagaku Gakkai Dai 78 Shunki Nenkaï 2000 nen Koen Yokoshuu II, 15 March, 2000, page 1246, 3G509 (see extra sheet)	1-8, 10, 12 9, 11
Y	FUJITA, M., et al., "Self-Assembly of Nanometer-Sized Macrotricyclic Complexes from Ten Small Component Molecular", Angew. Chem. Int. Ed., (1998), Vol.37, No. 15, pages 2082 to 2084	1-12
Y	Hirokazu ITO, et al., "Wacker oxidation in an aqueous phase through the reverse phase-transfer catalysis of a self-assembled nanocage", Chem. Lett., (2000), Vol.6, pages 598 to 599	1-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.^{*} Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
31 May, 2001 (31.05.01)

Date of mailing of the international search report
12 June, 2001 (12.06.01)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/01847

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP, 43-19527, B1 (Union Carbide Corporation), 23 August, 1968 (23.08.68), page 2, right column, line 19 to page 4, right column, line 5; page 5, left column, lines 34 to 47 (Family: none)	1-3, 5 4, 6-12
X Y	GB, 2037768, A (Institut Francais du Petrole), 16 July, 1980 (16.07.80), page 5, lines 35 to 61 & DE, 2949847, A1 & FR, 2444660, A1 & US, 4310704, A & US, 4379942, A & JP, 55-92333, A & CH, 643226, A3 & IT, 1126576, B	1, 3-5, 7 2, 6, 8-12
X Y	GB, 1398107, A (The Mead Corporation), 17 June, 1975 (17.06.75), page 1, lines 19 to 78; page 3, lines 46 to 127; page 6, lines 63 to 77 & DE, 2256474, A1 & FR, 2162537, A1 & US, 3927111, A & JP, 48-75506, A & CA, 996952, A1	1, 3, 5 2, 4, 6-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/01847

The document presented as document X [Hirokazu Ito et al., "Reaction in M_6L_4 Three-dimensional Cage-form Complex (2)," *Dai 78 Shunki Nenkai 2000-nen Kōenyokō-shū II* (Ann. Meeting Chem. Soc. Japan, 78th, Preprints of Papers II), published on 15 May, 2000, p.1246, 3G509] is a publication written by the same person as the inventor for this application and published on 15 May, 2000, which is earlier than the application date (09.03.01) and the priority date (11.08.00) for this application.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP01/01847

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C07C45/28, C07C49/78, C07C49/84, C07C49/76,
C07C49/788, C07C201/12, C07C205/45, B01J31/22

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C07C45/28, C07C49/78, C07C49/84, C07C49/76,
C07C49/788, C07C201/12, C07C205/45, B01J31/22

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAPLUS (STN)
CASREACT (STN)
REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	伊藤博一 他, "M6L4三次元かご型錯体内における反応 (2)" 日本化学界第78春季年会2000年講演予稿集II, 2000年3月15日発行, 第1246頁, 3G509 (特別ページ参照)	1-8, 10, 12 9, 11
Y	FUJITA, M., et. al., "Self-Assembly of Nanometer-Sized Macrotricyclic Complexes from Ten Small Component Molecular" Angew. Chem. Int. Ed., 1998, Vol. 37, No. 15, 2082-2084	1-12
Y	ITO, H., et. al., "Wacker oxidation in an aqueous phase through the reverse phase-transfer catalysis of a self-assembled na	1-12

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

31.05.01

国際調査報告の発送日

12.06.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
守安 智

4H

9837

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	nocage [™] Chem. Lett., 2000, Vol. 6, 598-599	
X Y	JP, 43-19527, B1 (ユニオン・カーバイド・コーポレーション), 23. 8月. 1968 (23. 08. 68) 第2頁右欄第19行-第4頁右欄第5行、第5頁左欄第34-47行 (ファミリーなし)	1-3, 5 4, 6-12
X Y	GB, 2037768, A (Institut Francais du Petrole), 16. 7月. 1980 (16. 07. 80) 第5頁第35-第61行 & DE, 2949847, A1 & FR, 2444660, A1 & US, 4310 704, A & US, 4379942, A & JP, 55-92333, A & CH, 643226, A3 & IT, 112 6576, B	1, 3-5, 7 2, 6, 8-12
X Y	GB, 1398107, A (The Mead Corporation), 17. 6月. 1975 (17. 06. 75) 第1頁第19-78行、第3頁第46-127行、第6頁第63-77行、 & DE, 2256474, A1 & FR, 21625 37, A1 & US, 3927111, A & JP, 48-75506, A & CA, 996952, A1	1, 3, 5 2, 4, 6-12

X文献として提示した文献「伊藤博一 他, "M6 L 4 三次元かご型錯体内における反応 (2)" 日本化学界第78春季年会2000年講演予稿集II, 2000年3月15日発行, 第1246頁, 3G509」は、本出願の発明者と同一の者が、本出願の出願日 (09.03.01)、優先日 (11.08.00) より前の、2000年3月15日に刊行物として発表したものである。